

09/125128 8  
PCT/JP97/04643

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

16.12.97

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

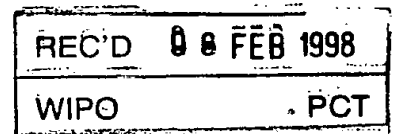
1997年 6月27日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 9年特許願第172339号

出 願 人  
Applicant (s):

東レ株式会社

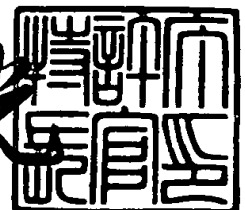


PRIORITY DOCUMENT

1998年 1月23日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平09-3114341

【書類名】 特許願

【整理番号】 32N00460-A

【提出日】 平成 9年 6月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G09F 9/313

【発明の名称】 プラズマディスプレイパネルの製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業  
                                場内

    【氏名】 松本 正廣

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業  
                                場内

    【氏名】 井口 雄一朗

【特許出願人】

    【識別番号】 000003159

    【郵便番号】 103

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

    【氏名又は名称】 東レ株式会社

    【代表者】 前田 勝之助

【手数料の表示】

    【納付方法】 予納

    【予納台帳番号】 005186

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

特平 9-172339

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマディスプレイパネルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤色、緑色、青色に発光する蛍光体粉末をそれぞれ含む3種類の蛍光体ペーストを、吐出孔を有する口金からガラス基板上の隔壁間にストライプ状にそれぞれ塗布した後、焼成することにより蛍光面を形成するプラズマディスプレイパネルの製造方法であって、吐出孔の長さ（L）と吐出孔の径（D）について下式を満たす口金により塗布することを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

$$L/D = 0.1 \sim 600$$

【請求項2】 Dが80～400  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項3】  $L/D = 1 \sim 250$ であることを特徴とする請求項1または2記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項4】 吐出孔部が平板またはノズルまたはニードルであることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項5】 口金および／またはガラス基板をガラス基板上の隔壁に対して平行に走行させることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項6】 口金が1色について2個以上の吐出孔を有することを特徴とする請求項1～5いずれかに記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項7】 蛍光体ペーストとして、粘度が0.1～50 Pa・sのペーストを用いることを特徴とする請求項1～6いずれかに記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項8】 蛍光体粉末として、累積平均粒子径が0.5～15  $\mu\text{m}$ 、比表面積0.1～5  $\text{m}^2/\text{cc}$ である蛍光体粉末を用いることを特徴とする請求項1～7いずれかに記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項9】蛍光体ペーストの吐出圧力を50～1000kPaとすることを特徴とする請求項1～8いずれかに記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規なプラズマディスプレイパネルの製造方法に関する。本発明に係るプラズマディスプレイパネルは壁掛けテレビや情報表示用のディスプレイとして用いられる。

【0002】

【従来の技術】

従来、プラズマディスプレイパネルの製造方法としては、スクリーン印刷法が知られている。特にプラズマディスプレイの蛍光体を形成する方法としては、スクリーン印刷法が多く用いられている。

【0003】

また、特開平6-5205号公報に示されるようなスクリーン印刷を行った後にサンドブラストを用いる方法、特開平5-144375号公報に示されるような架橋剤を塗布した後にスクリーン印刷する方法が提案されているが、いずれもスクリーン印刷を用いている。

【0004】

しかしながら、印刷を繰り返すうちにスクリーン版の形状が変化するため、スクリーン印刷は精度の高いパターンが形成できないという欠点があり、スクリーン版の洗浄等の管理面についても量産には課題がある。

【0005】

また、高精度のパターンが得られる方法として、フォトリソグラフィを用いた方法も行われているが、この場合、赤色、緑色、青色の各色蛍光体層を形成するために、各色について塗布、露光、現像、乾燥等の工程を3回繰り返す必要があること及び各色を全面塗布して露光した後に不必要な部分を現像により除去することによる蛍光体粉末の無駄な消費、これの回収、再生などコスト高となる。

そして、各色を全面に塗布するため、重ね塗りした色の現像残りによる混色を避けられないという課題がある。

【0006】

インクジェットノズルの先端から蛍光体ペーストを噴射し、蛍光体層を形成する方法も提案されている。しかし、インクジェットの場合は、圧電素子などにより蛍光体ペーストを噴射する機構のため、粘度を $0.02\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下程度にする必要があり、ペースト中の蛍光体粉末量を多くできないため、形成した蛍光体層の厚みが薄くなるという課題があった。また、インクジェットノズルの径が小さいため、蛍光体粉末が詰まるという課題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記欠点のないプラズマディスプレイパネルの製造方法、特に、蛍光体層を高精度かつ簡便に形成できるプラズマディスプレイパネルの製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

赤色、緑色、青色に発光する蛍光体粉末をそれぞれ含む3種類の蛍光体ペーストを、吐出孔を有する口金からガラス基板上の隔壁間にストライプ状にそれぞれ塗布した後、焼成することにより蛍光面を形成するプラズマディスプレイパネルの製造方法であって、吐出孔の長さ(L)と吐出孔の径(D)について下式を満たす口金により塗布することを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法によって、本発明の目的を達成することができる。

【0009】

$$L/D = 0.1 \sim 600$$

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明は、図1のような電極1および隔壁3が形成されたガラス基板2の上に部分的に蛍光体ペーストを塗布する方法であり、特に、赤色、青色、緑色の3原色を発光する蛍光体をそれぞれストライプ状に塗布し、図2に示すような赤色蛍

光体層4、青色蛍光体層5、緑色蛍光体層6をそれぞれ形成する蛍光体層の形成方法に関する。

#### 【0011】

赤色(R)、青色(B)、緑色(G)は3本のストライプで1つの画素ラインを形成するため、RGBもしくはRBGの繰り返しで形成する必要がある。

#### 【0012】

そのための形成方法としては、まずR、G、Bの各色用ごとに1基ずつ配置された1つの吐出孔を有する口金を、隔壁と平行に走行させながらおよび／またはガラス基板を走行させながら、各色の所定位置の隔壁間に蛍光体ペーストを吐出させて塗布する方法を用いる。さらに効率的な方法として、1色あたり2個以上の吐出孔を、各色所定の塗布位置間隔（吐出孔の中心間隔が隔壁ピッチの3倍）で有する口金を用いて、複数の吐出孔から同時に塗布する方法を用いることができる。

#### 【0013】

本発明で用いる口金は、吐出孔の長さ(L)と吐出孔の径(D)について下式を満たしている。

#### 【0014】

$$L/D = 0.1 \sim 600$$

0.1より小さい場合、吐出孔部分の強度が不十分なことによる孔の変形が生じやすく、また、蛍光体ペーストの吐出状態が不安定となったり、例えば粘度が10Pa・s以下の蛍光体ペーストを用いると吐出孔から自然に垂れるなど塗布制御が難しい。600よりも大きい場合、吐出孔の内径に対して長さが大きくなることにより吐出部の圧力損失が大きくなり、蛍光体ペーストの吐出には圧力を大きくする必要がある。さらに、吐出孔の洗浄などのメンテナンス性が悪く、実用性に問題がある。好ましくは、1～250である。

#### 【0015】

吐出孔の径(D)は、隔壁のピッチを考慮した大きさで、さらに蛍光体粉末の粒子径よりも大きい必要がある。蛍光体粉末の粒子径分布および多少の凝集を考慮し、蛍光体ペーストを安定に吐出するため、80～400μmであることが好

ましい。

【0016】

また、本発明で用いる吐出孔は、平板にストレート孔を設けた構造の吐出部を有する口金とすることができる。さらに吐出部を平板からペースト流路にテーパを設けたノズル形状（図6）とすることでペーストの詰まりが生じにくくなるため好ましい。また吐出部を平板に中空針を突き立てたニードル形状（図7）とすることにより、口金が汚れにくくなるため好ましい。

【0017】

さらに、塗布する際は、隔壁の上端部と口金の吐出孔先端部の間隔を0.01～2mmの状態に保ち、一定の速度で走行させながらまたは／かつガラス基板を走行させながら蛍光体ペーストを一定流量で吐出して隔壁間に塗布することが好ましい。より好ましくは0.03～1mmである。この間隔で塗布することにより、隔壁の上端部との接触を避けながら、蛍光体ペーストを隔壁の間に流し込むことができる。

【0018】

また、本発明に使用する蛍光体ペーストとして、粘度が0.1～50Pa・sのペーストを用いることが好ましい。より好ましくは、1～30Pa・sである。この範囲のペーストを使用することで、より形状の良い蛍光体層を形成できる。

【0019】

この蛍光体ペーストを安定に吐出して隔壁間に塗布するためには、吐出圧力を50～1000kPaとすることが好ましい。50kPaより小さいと安定に圧力制御を行うことが難しく、また、1000kPaより大きいと圧力の発生源や配管接続部のシールなどに費用がかかることとなる。

【0020】

蛍光体ペーストの組成は、蛍光体粉末以外は塗布後の乾燥および焼成工程において蒸発もしくは分解して除去される成分で構成されていることが好ましい。こうすることにより、焼成後に蛍光体のみで構成される蛍光体層を形成することができる。このような蛍光体ペーストとして、例えば、蛍光体粉末、有機化合物分



散剤、水溶性有機バインダー、水で構成された組成物。または、蛍光体粉末、有機バインダー、有機溶剤で構成された組成物およびこれに有機化合物分散剤を添加した組成物などが使用できる。

## 【0021】

また、このような組成物に感光性を付与することにより、フォトリソグラフィによるパターン加工を可能にすることもできる。この場合、塗布工程において隔壁の上部や隔壁形成部以外などの不要な部分に形成された蛍光体を取り除くのに有効である。塗布した後、フォトマスクを介して露光し、露光部分のペーストを現像液に対して可溶化または不溶化することにより、現像工程で不要な部分を取り除き、蛍光体層を形成することができる。

## 【0022】

本発明に使用される蛍光体粉末は、特に限定されない。例えば、赤色では、 $Y_2O_3:Eu$ ,  $YVO_4:Eu$ ,  $(Y, Gd)BO_3:Eu$ ,  $Y_2O_3S:Eu$ ,  $Y-Zn_3(PO_4)_2:Mn$ ,  $(ZnCd)S:Ag+In_2O_3$ などがある。緑色では、 $Zn_2GeO_2:Mn$ ,  $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ ,  $Zn_2SiO_4:Mn$ ,  $LaPO_4:Tb$ ,  $ZnS:Cu, Al$ ,  $ZnS:Au, Cu, Al$ ,  $(ZnCd)S:Cu, Al$ ,  $Zn_2SiO_4:Mn, As$ ,  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ ,  $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb$ ,  $Gd_2O_2S:Tb$ ,  $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ ,  $ZnO:Zn$ などがある。青色では、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ ,  $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ ,  $BaMgAl_{16}O_{27}:Eu$ ,  $BaMg_2Al_{14}O_{24}:Eu$ ,  $ZnS:Ag+赤色顔料$ ,  $Y_2SiO_3:Ce$ などである。

## 【0023】

また、ツリウム(Tm)、テルビウム(Tb)およびユーロピウム(Eu)からなる群より選ばれた少なくとも1つの元素で、イットリウム(Y)、ガドリウム(Gd)およびルテチウム(Lu)から選ばれた少なくとも1つの母体構成稀土類元素を置換したタンタル酸稀土類蛍光体が利用できる。好ましくは、タンタル酸稀土類蛍光体が組成式 $Y_{1-x}Eu_xTaO_4$  (式中、Xはおおよそ0.005~0.1である)で表されるユーロピウム付活タンタル酸イットリウム蛍光体である。赤色蛍光体には、ユーロピウム付活タンタル酸イットリウムが好ましく、緑

色蛍光体には、タンタル酸稀土類蛍光体が組成式  $Y_{1-x} Tb_x TaO_4$  (式中、 $x$ はおよそ0.001~0.2である)で表されるテルビウム付活タンタル酸イットリウムが好ましい。青色蛍光体には、タンタル酸稀土類蛍光体が  $Y_{1-x} Tb_x TaO_4$  (式中、 $x$ はおよそ0.001~0.2である)で表されるツリウム付活タンタル酸イットリウムが好ましい。

## 【0024】

また、緑色蛍光体には、Mnがケイ酸亜鉛 ( $Zn_2SiO_4$ ) 母体量に対して0.2重量%以上、0.1重量%未満付活された平均粒子径  $2\mu m$ 以上  $8\mu m$ 以下のマンガン付活亜鉛蛍光体 ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ) および一般式が  $(Zn_{1-x}Mn_x)O \cdot \alpha SiO_2$  (式中、 $x$ および  $\alpha$ は、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.5 < \alpha \leq 1.5$ の範囲の値である)で表されるマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体も好ましく用いられる。

## 【0025】

上記において使用される蛍光体粉末粒子径は、作製しようとする蛍光体層パターンの線幅、幅間隔(スペース)および厚みを考慮して選ばれるが、粉末は、累積平均粒子径が  $0.5 \sim 15\mu m$  (より好ましくは  $0.5 \sim 6\mu m$ )、比表面積  $0.1 \sim 5 m^2/cc$ であることが好ましい。粒子径を  $1 \sim 6\mu m$ 、比表面積  $0.5 \sim 4 m^2/cc$ とすることがさらに好ましい。この範囲にあると、吐出孔詰まりが生じ難く、安定な吐出が可能であり、高精度なパターン形状が得られる。また、蛍光体の発光効率がよく、高寿命になるので好ましい。粉末粒子径が  $0.5\mu m$ 未満、比表面積が  $5 m^2/cc$ を越えると粉末が細かくなりすぎるため、粉末の凝集が生じやすく、フォトリソグラフィによるパターン加工をする場合には、露光時に光が散乱され未露光部分が光硬化しやすくなる。このため現像時にパターンの残膜(未露光部に余分な蛍光体が残存すること)が起こりやすく、高精細なパターンが得られにくい。また、蛍光体の発光効率や寿命が低下する。

## 【0026】

蛍光体粉末の形状としては、多面体状(粒状)のものが使用できるが、凝集のない粉末が好ましい。その中で球状の粉末は、吐出孔詰まりが生じ難く、安定な

吐出が可能であり、フォトリソグラフィーによるパターン加工をする場合には、露光時に散乱の影響を少なくできるのでより好ましい。球状粉末が球形率80個数%以上の粒子形状を有していると好ましい。さらに好ましくは、球形率90個数%以上である。球形率80個数%未満である場合には、紫外線露光時に蛍光体粉末による散乱の影響を受けて高精細なパターンが得られにくくなる。球形率の測定は、蛍光体粉末を光学顕微鏡で300倍の倍率にて撮影し、このうち計数可能な粒子を計数することにより行い、球形のものの比率を球形率とする。

## 【0027】

本発明に使用される有機成分として、有機バインダー、溶媒および必要に応じて分散剤、可塑剤、レベリング剤などの添加物を含むことができる。

## 【0028】

有機バインダーの具体的な例としては、(ポリ)ビニルブチラール、(ポリ)ビニルアセテート、(ポリ)ビニルアルコール、セルロース系ポリマー(例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース)、ポリエチレン、シリコンポリマー(例えば、(ポリ)メチルシロキサン、(ポリ)メチルフェニルシロキサン)、ポリスチレン、ブタジエン/スチレンコポリマー、ポリスチレン、(ポリ)ビニルピロリドン、ポリアミド、高分子量ポリエーテル、エチレンオキシドとポリピレンオキシドのコポリマー、ポリアクリルアミドおよび種々のアクリルポリマー(例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、(ポリ)低級アルキルアクリレート、(ポリ)低級アルキルメタクリレートおよび低級アルキルアクリレートおよびメタクリレートの種々のコポリマーおよびマルチポリマーである。

## 【0029】

可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

## 【0030】

有機溶媒の具体的な例としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラ

ヒドロフラン、ブチルカルビトールアセテート、ジメチルスルフォキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモ安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0031】

有機化合物分散剤として、アニオン性や非イオン性界面活性剤などが使用される。

【0032】

本発明において、フォトリソグラフィーによるパターン加工をする場合には、感光性化合物を含む有機成分と蛍光体粉末を必須成分とする感光性蛍光体ペーストを用いることも可能である。

【0033】

感光性蛍光体ペーストに用いられる有機成分は、感光性化合物を10重量%以上、より好ましくは25重量%以上含む有機成分であることが好ましい。感光性化合物を含む有機成分とは、感光性ポリマー、感光性モノマー、感光性オリゴマーのうち少なくとも1種類から選ばれる感光性成分を含有し、さらに必要に応じて光重合開始剤、増感剤紫外線吸光剤などの添加物を加えることも行われる。

【0034】

本発明に用いる感光性化合物を含む有機成分量は、15～60重量%であることが好ましい。15重量%以下では感光不足のためパターン性が劣化し、60重量%以上では、焼成時の脱バインダー性が悪く焼成不足になる。

【0035】

これらを用いた蛍光体ペーストまたは感光性蛍光体ペーストは、通常、蛍光体粉末、有機バインダー、紫外線吸光剤、感光性ポリマー、感光性モノマー、光重合開始剤、分散剤、可塑剤、溶剤などの各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラーや混練機で均質に混合分散し作製する。または、予め、分散剤を溶剤に溶解しておいたり、蛍光体粉末を分散剤や紫外線吸光剤で表面処理した後に、他の成分と混合してもよい。

## 【0036】

本発明に用いるガラス基板は、特に限定はないが、一般的なソーダライムガラスやソーダライムガラスをアニール処理したガラス、または、高歪み点ガラス（例えば、旭硝子社製“PD-200”）等を用いることができる。ガラス基板のサイズには特に限定はなく、1～5mmの厚みのガラスを用いることができる。

## 【0037】

電極と隔壁を形成したガラス基板上に蛍光体層を形成することによって、プラズマディスプレイ用基板を得ることができる。また、電極と隔壁以外に誘電体層を形成した基板を用いてもよい。電極は、銀やアルミ、銅、金、ニッケル、酸化錫、ITO等をスクリーン印刷や感光性導電ペーストを用いて形成することができる。

## 【0038】

隔壁としては、格子形状やストライプ形状の隔壁を用いることができるが、本発明は、ストライプ形状の隔壁において特に有効である。隔壁のピッチとしては、100～500 $\mu$ mが好ましい。隔壁の高さとしては、50～200 $\mu$ mが好ましい。

## 【0039】

次に本発明によって、プラズマディスプレイの蛍光体層を形成する一例について説明する。但し、本発明はこれに限定されない。

## 【0040】

## (1) 塗布工程

電極層および隔壁層を形成したガラス基板上（図1）に、蛍光体ペーストを各色所定の隔壁間にそれぞれ塗布する。塗布方法としては、吐出孔の長さ（L）と吐出孔の径（D）について、 $L/D=0.1\sim600$ の式を満たす吐出孔を有する口金を用い、その吐出部（形状はノズルまたはニードルでも良い）の先端を、隔壁の上端部から0.01～2mmの間隔の高さにセットし（図4）、ストライプ状となった隔壁と平行に一定速度で走行させながら、一定流量で蛍光体ペーストを吐出させて隔壁間に流し込む。

【0041】

この際に使用する吐出孔を有する口金またはノズルまたはニードルは、R、G、Bの各色の蛍光体ペーストごとに1個の吐出孔のものを1基ずつ配置し、隔壁間に1本ずつ塗布していく方法でも行えるが、さらに効率的な方法として、1色ごとに、各色所定の塗布位置間隔に1列の直線上に並んだ2個以上の吐出孔を有する口金を用い、2本以上の隔壁間に同時に塗布していくことが好ましい。

【0042】

さらに効率的な方法として、異なる色の蛍光体ペーストを吐出する口金またはノズルまたはニードルを、それぞれの色用に対して2基以上配置し、同期させながらまたは連結した状態でパネル全面に塗布することもできる。

【0043】

このような吐出孔を有する口金またはノズルまたはニードルを用いることにより、R、G、Bの各色蛍光体ペーストをストライプ状に順番に、または同時に塗布する。

【0044】

使用する蛍光体ペーストの粘度は、 $0.1 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。この蛍光体ペーストの吐出圧力は、 $50 \sim 1000 \text{ kPa}$ とすることが好ましい。

【0045】

また、プラズマディスプレイの蛍光体は隔壁底部および側面（隔壁高さの半分の位置）に $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みが必要であり、吐出圧力による蛍光体ペーストの吐出量および塗布速度を制御することにより、使用する蛍光体ペースト中の蛍光体粉末比率による乾燥や焼成後の収縮を考慮した塗布厚みに制御する必要がある。

【0046】

(2) 乾燥工程

塗布した後、乾燥を行う。熱風オープン中やホットプレート上で、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で $5 \sim 60$ 分行うことが好ましい。

## 【0047】

## (3) 焼成工程

次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や、温度はペーストや基板の種類によって異なるが、空气中、窒素、水素等の雰囲気中で焼成する。焼成温度は400～550℃で行う。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式またはローラーハース式の連続型焼成炉を用いることができる。

## 【0048】

以上の(1)～(3)の工程により、ガラス基板上の隔壁間に蛍光体層を形成したプラズマディスプレイパネル用背面板を作製することができる。

## 【0049】

またさらに、塗布工程において隔壁の上部や隔壁形成部以外などの不要な部分に形成された蛍光体を取り除く場合には、感光性を付与した蛍光体ペーストを使用することにより、フォトリソグラフィーによるパターン加工を可能にすることができる。この場合、塗布した後、フォトマスクを介して露光し、露光部分のペーストを現像液に対して可溶化または不溶化することにより、現像工程で不要な部分を取り除くため、焼成工程(3)の前に、露光工程(4)と現像工程(5)を行う。

## 【0050】

## (4) 露光工程

通常フォトリソグラフィーで行われるように、フォトマスクを用いてマスク露光する方法が一般的である。用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。また、フォトマスクを用いずに、レーザー光などで直接描画する方法を用いても良い。露光装置としては、ステッパー露光機、プロキシミティ露光機等を用いることができる。

## 【0051】

また、大面積の露光を行う場合は、ガラス基板などの基板上に感光性ペーストを塗布した後に、搬送しながら露光を行うことによって、小さな有効露光面積の露光機で、大きな面積を露光することができる。

## 【0052】

この際使用される活性光源は、たとえば、可視光線、近紫外線、紫外線、電子線、X線、レーザー光などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。

## 【0053】

フォトマスクを用いる場合は、パターン幅の設計が重要である。通常は、隔壁ピッチから隔壁幅をひいた幅（スペース）と同じ幅を用いるが、アライメント精度および露光時の光散乱を考慮して、スペースより0～30  $\mu\text{m}$ 狭くしたパターンのフォトマスクを用いてもよい。

## 【0054】

## (5) 現像工程

露光後、現像液を使用して現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法、ブラシ法で行なう。

## 【0055】

現像液は、感光性ペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ペースト中にカルボキシル基等の酸性基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。

## 【0056】

有機アルカリとしては、アミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、パターン部を剥離させ、また露光部を腐食させるおそれがあり良くない。また、現像時の現像温度は、20～50℃で行うことが工程管理上好ま



しい。

【0057】

また、以上の工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50～300℃加熱工程を導入しても良い。

【0058】

以上の工程によって得られたプラズマディスプレイパネル用背面板（図3）を前背面のガラス基板と合わせて封着し、ヘリウム、ネオン、キセノン等の希ガスを封入することによって、プラズマディスプレイのパネル部分を製造できる。さらに、駆動用のドライバーICを実装することによって、プラズマディスプレイを製造することができる。

【0059】

【実施例】

以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定はされない。なお、実施例中の濃度（％）は特に断らない限り重量％である。

【0060】

実施例1

蛍光体粉末4.5gおよびバインダーポリマー（メチルメタクリレート、メタクリル酸、スチレン共重合体）2.5g、溶媒（γ-ブチロラクトン）2.8gと分散剤2gからなる蛍光体ペーストを作製した。蛍光体粉末は、赤：（Y，Gd，Eu） $\text{BO}_3$ （累積平均粒子径2.7 $\mu\text{m}$ 比表面積3.1 $\text{m}^2/\text{cc}$ ）、緑：（Zn，Mn） $_2\text{SiO}_4$ （累積平均粒子径3.6 $\mu\text{m}$ 比表面積2.5 $\text{m}^2/\text{cc}$ ）、青：（Ba，Eu） $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ （累積平均粒子径3.7 $\mu\text{m}$ 比表面積2.3 $\text{m}^2/\text{cc}$ ）を用いた。まず、有機成分の各成分を60℃に加熱しながら溶解し、その後蛍光体粉末を添加し、混練機で混練することによってペーストを作製した。粘度は9Pa・sだった。

【0061】

該ペーストをピッチ220 $\mu\text{m}$ 、高さ150 $\mu\text{m}$ 、幅60 $\mu\text{m}$ の隔壁961本が形成されたガラス基板上に赤、緑、青の各ペーストをストライプ状に塗布した

## 【0062】

塗布は、孔径 $150\mu\text{m}$ の吐出孔を有する長さ $3\text{mm}$ のニードルを、ピッチ $60\mu\text{m}$ で1列に5本を先端に圧入した口金 ( $L/D=20$ ) により行った。口金は、赤色、青色、緑色の蛍光体ペーストのそれぞれに1基ずつ使用した。ニードルの先端と隔壁の上端の距離は、 $80\mu\text{m}$ にセットした。そして、ディスペンサーにより吐出圧を $300\text{kPa}$ に調節し、口金を隔壁と平行に $20\text{mm/s}$ の一定速度で走行させながら蛍光体ペーストを一定量吐出して隔壁間に5本ずつ塗布した。まず、赤色蛍光体ペーストを所定の隔壁間に5本ずつ塗布した。このとき、5本塗布が終了した位置において隔壁方向と垂直方向に口金を $3300\mu\text{m}$ 移動させた。次は逆方向に口金を同様に走行させながらそれぞれ5本の隔壁間に塗布した。これを繰り返して、赤色蛍光体の所定位置の320本を塗布した。塗布終了後、塗布面を上にして $80^\circ\text{C}$ で40分乾燥した。次に、赤色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に青色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。さらに次に、青色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に緑色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。そして、得られたガラス基板を $500^\circ\text{C}$ で30分焼成を行った。

## 【0063】

側面厚み、底部厚みを電子顕微鏡により観察したところ、各色蛍光体が、側面に $20\pm5\mu\text{m}$ 、底部に $20\pm5\mu\text{m}$ の厚みでストライプ状に形成できた。

## 【0064】

## 実施例2

蛍光体粉末 $20\text{g}$ およびバインダーポリマー (エチルセルロース)  $5\text{g}$ 、溶媒 (テルピネオール)  $75\text{g}$ からなる蛍光体ペーストを作製した。蛍光体粉末は実施例1と同じもの (赤:  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu})\text{BO}_3$ 、緑:  $(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 、青:  $(\text{Ba}, \text{Eu})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ) を用いた。まず、有機成分の各成分を $60^\circ\text{C}$ に加熱しながら溶解し、その後蛍光体粉末を添加し、混練機で混練することによってペーストを作製した。粘度は $25\text{Pa}\cdot\text{s}$ だった。

## 【0065】

該ペーストをピッチ430 $\mu$ m、高さ150 $\mu$ m、幅60 $\mu$ mの隔壁961本が形成されたガラス基板上に赤、緑、青の各ペーストをストライプ状に塗布した。

## 【0066】

塗布は、孔径300 $\mu$ mの吐出孔を有する長さ3mmのニードルを、ピッチ1290 $\mu$ mで1列に20本を先端に圧入した口金(L/D=10)により行った。口金は、赤色、青色、緑色の蛍光体ペーストのそれぞれに対し1基ずつ使用した。口金の吐出孔部と隔壁の上端の距離は、100 $\mu$ mにセットした。そして、ディスペンサーにより吐出圧を200kPaに調節し、口金を隔壁と平行に15mm/sの一定速度で走行させながら20個の吐出孔から蛍光体ペーストを一定量吐出して20本の隔壁間に同時に塗布した。まず、赤色蛍光体ペーストを所定の隔壁間に塗布した。20本塗布が終了した位置において、隔壁方向と垂直方向に25.8mm移動させた。次は逆方向に口金を同様に走行させながらそれぞれ20本の隔壁間に塗布した。これを繰り返して、赤色蛍光体の所定位置の320本を塗布した。塗布終了後、塗布面を上にして80℃で40分乾燥した。次に、赤色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に青色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。さらに次に、青色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に緑色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。そして、得られたガラス基板を400℃で30分焼成を行った。

## 【0067】

側面厚み、底部厚みを電子顕微鏡により観察したところ、各色蛍光体が、側面に $20 \pm 5 \mu$ m、底部に $20 \pm 5 \mu$ mの厚みでストライプ状に形成できた。

## 【0068】

## 実施例3

蛍光体粉末45gおよびバインダーポリマー(ポリビニルアルコール)23g、溶媒(水)30gと分散剤2gからなる蛍光体ペーストを作製した。蛍光体粉末は実施例1と同じもの(赤:(Y, Gd, Eu)BO<sub>3</sub>、緑:(Zn, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、青:(Ba, Eu)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)を用いた。まず、有機成分の各

成分を水に60℃で加熱しながら溶解し、その後蛍光体粉末を添加し、混練機で混練することによってペーストを作製した。粘度は3 Pa・sだった。

【0069】

該ペーストをピッチ220 μm、高さ150 μm、幅60 μmの隔壁961本が形成されたガラス基板上に赤、緑、青の各ペーストをストライプ状に塗布した。

【0070】

塗布は、孔径150 μmの吐出孔を有する長さ15 mmのニードルを、ピッチ660 μmで1列に5本を先端に圧入した口金(L/D=100)により行った。口金は、赤色、青色、緑色の蛍光体ペーストのそれぞれに4基ずつ使用した。4基のノズルは、隔壁方向と垂直方向に52.8 mm間隔に4基並べてセットし、同期させて、同時に同速度で同方向に走行させた。ノズルの先端と隔壁の上端の距離は、80 μmにセットした。そして、ディスペンサーにより吐出圧を400 kPaに調節し、口金を隔壁と平行に20 mm/sの一定速度で走行させながら蛍光体ペーストを一定量吐出して隔壁間に塗布した。まず、赤色蛍光体ペーストを所定の隔壁間に20本ずつ塗布した。このとき、20本塗布が終了した位置において隔壁方向と垂直方向に4基の口金をそれぞれ3300 μm移動させた。次は逆方向に口金を同様に走行させながら20本の隔壁間に塗布した。これを繰り返して、赤色蛍光体の所定位置の320本を塗布した。塗布終了後、塗布面を上にして80℃で40分乾燥した。次に、赤色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に青色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。さらに次に、青色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に緑色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。そして、得られたガラス基板を500℃で30分焼成を行った。

【0071】

側面厚み、底部厚みを電子顕微鏡により観察したところ、各色蛍光体が、側面に $20 \pm 5 \mu\text{m}$ 、底部に $20 \pm 5 \mu\text{m}$ の厚みでストライプ状に形成できた。

【0072】

実施例4

蛍光体粉末38 gおよびバインダーポリマー（メチルメタクリレート、メタク

リル酸、スチレン共重合体) 16 g、溶媒 ( $\gamma$ -ブチロラクトン) 44 g と分散剤 2 g からなる蛍光体ペーストを作製した。蛍光体粉末は実施例 1 と同じもの (赤: (Y, Gd, Eu)  $\text{BO}_3$ 、緑: (Zn, Mn)  $_2\text{SiO}_4$ 、青: (Ba, Eu)  $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ) を用いた。まず、有機成分の各成分を 60℃ に加熱しながら溶解し、その後蛍光体粉末を添加し、混練機で混練することによってペーストを作製した。粘度は 1 Pa · s だった。

## 【0073】

該ペーストをピッチ 220  $\mu\text{m}$ 、高さ 150  $\mu\text{m}$ 、幅 60  $\mu\text{m}$  の隔壁 961 本が形成されたガラス基板上に赤、緑、青の各ペーストをストライプ状に塗布した。

## 【0074】

塗布は、孔径 150  $\mu\text{m}$  の吐出孔を有する長さ 30 mm のニードルを、ピッチ 660  $\mu\text{m}$  で 1 列に 5 本を先端に圧入した口金 ( $L/D=200$ ) により行った。口金は、赤色、青色、緑色の蛍光体ペーストのそれぞれに 4 基ずつ使用した。4 基のノズルは、隔壁方向と垂直方向に 52.8 mm 間隔に 4 基並べてセットし、同期させて、同時に同速度で同方向に走行させた。ノズルの先端と隔壁の上端の距離は、100  $\mu\text{m}$  にセットした。そして、ディスペンサーにより吐出圧を 300 kPa に調節し、口金を隔壁と平行に 25 mm/s の一定速度で走行させながら蛍光体ペーストを一定量吐出して隔壁間に塗布した。まず、赤色蛍光体ペーストを所定の隔壁間に 20 本ずつ塗布した。このとき、20 本塗布が終了した位置において隔壁方向と垂直方向に 4 基の口金をそれぞれ 3300  $\mu\text{m}$  移動させた。次は逆方向に口金を同様に走行させながら 20 本の隔壁間に塗布した。これを繰り返して、赤色蛍光体の所定位置の 320 本を塗布した。塗布終了後、塗布面を上にして 80℃ で 40 分乾燥した。次に、赤色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に青色蛍光体ペーストを同様に 320 本塗布して乾燥した。さらに次に、青色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に緑色蛍光体ペーストを同様に 320 本塗布して乾燥した。そして、得られたガラス基板を 500℃ で 30 分焼成を行った。

## 【0075】

側面厚み、底部厚みを電子顕微鏡により観察したところ、各色蛍光体が、側面に

20±5 μm、底部に20±5 μmの厚みでストライプ状に形成できた。

【0076】

#### 実施例5

蛍光体粉末45 gおよびバインダーポリマー（メチルメタクリレート、メタクリル酸、スチレン共重合体）22 g、トリメチロールプロパントリアクリレート12 g、溶媒（γ-ブチロラクトン）18 g、分散剤2 g、ベンゾフェノン系染料0.05 g、光重合開始剤（“イルガキュア”907、チバガイギー社製）からなる蛍光体ペーストを作製した。蛍光体粉末は実施例1と同じもの（赤：（Y, Gd, Eu）BO<sub>3</sub>、緑：（Zn, Mn）<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、青：（Ba, Eu）MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>）を用いた。まず、有機成分の各成分を60℃に加熱しながら溶解し、その後蛍光体粉末を添加し、混練機で混練することによってペーストを作製した。粘度は10 Pa・sだった。

【0077】

該ペーストをピッチ140 μm、高さ120 μm、幅30 μmの隔壁961本が形成されたガラス基板上に赤、緑、青の各ペーストをストライプ状に塗布した。

【0078】

塗布は、孔径100 μmの吐出孔（長さ0.1 mm）を1つ有するノズル（L/D=1）により行った。ノズルは、赤色、青色、緑色の蛍光体ペーストのそれぞれに4基ずつ使用した。4基のノズルは、隔壁方向と垂直方向に33.6 mm間隔に4基並べてセットし、同期させて、同時に同速度で同方向に走行させた。ノズルの先端と隔壁の上端の距離は、50 μmにセットした。そして、ディスプレイにより吐出圧を300 kPaに調節し、ノズルを隔壁と平行に20 mm/sの一定速度で走行させながら蛍光体ペーストを一定量吐出して隔壁間に塗布した。まず、赤色蛍光体ペーストを所定の隔壁間に4本ずつ塗布した。このとき、4本塗布が終了した位置において隔壁方向と垂直方向に4基のノズルを420 μm移動させた。次は逆方向にノズルを同様に走行させながら4本の隔壁間に塗布した。これを繰り返して、赤色蛍光体の所定位置の320本を塗布した。塗布終了後、塗布面を上にして80℃で40分乾燥した。次に、赤色蛍光体を塗布した

隣の隔壁間に青色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。さらに次に、青色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に緑色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。

【0079】

次に、ピッチ140 $\mu$ m、線幅40 $\mu$ mのネガ型フォトマスクをアライメント露光した後、0.5%炭酸ナトリウム水溶液で現像した後、500℃で30分焼成を行った。

【0080】

側面厚み、底部厚みを電子顕微鏡により観察したところ、各色蛍光体が、側面に $20 \pm 5 \mu$ m、底部に $25 \pm 5 \mu$ mの厚みでストライプ状に形成できた。

【0081】

#### 実施例6

実施例4のペーストを用い、ピッチ130 $\mu$ m、高さ100 $\mu$ m、幅30 $\mu$ m

の隔壁961本が形成されたガラス基板上に赤、緑、青の各ペーストをストライプ状に塗布した。

【0082】

塗布は、孔径100 $\mu$ mの吐出孔を有する長さ25mmのニードルを5本、ピッチ390 $\mu$ mで（隔壁方向はピッチ560 $\mu$ mで2列の交互配置）先端に圧入した口金（L/D=250）により行った。口金は赤色、青色、緑色の蛍光体ペーストのそれぞれに2基ずつ使用した。2基の口金は、隔壁方向と垂直方向に62.4mm間隔に2基並べてセットし、同期させて、同時に同速度で同方向に走行させた。ニードルの先端と隔壁の上端の距離は、50 $\mu$ mにセットした。そして、ディスペンサーにより吐出圧を400kPaに調節し、口金を隔壁と平行に15mm/sの一定速度で走行させながら蛍光体ペーストを一定量吐出して隔壁間に塗布した。まず、赤色蛍光体ペーストを所定の隔壁間に10本ずつ塗布した。このとき、10本塗布が終了した位置において隔壁方向と垂直方向に2基の口金を1950 $\mu$ m移動させた。次は逆方向に口金を同様に走行させながら10本の隔壁間に塗布した。これを繰り返して、赤色蛍光体の所定位置の320本を塗

布した。塗布終了後、塗布面を上にして80℃で40分乾燥した。次に、赤色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に青色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。さらに次に、青色蛍光体を塗布した隣の隔壁間に緑色蛍光体ペーストを同様に320本塗布して乾燥した。そして、得られたガラス基板を500℃で30分焼成を行った。

【0083】

形成された蛍光体層の側面厚み、底部厚みを電子顕微鏡により観察したところ、各色蛍光体が、側面に $20 \pm 5 \mu\text{m}$ 、底部に $20 \pm 5 \mu\text{m}$ の厚みでストライプ状に形成できた。

【0084】

【発明の効果】

本発明によって、プラズマディスプレイの蛍光体層を簡便かつ容易に形成できる。また、高精細プラズマディスプレイに対応する蛍光体層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するために用いる隔壁を形成したガラス基板の模式図である。

【図2】本発明の方法により蛍光体層を塗布した後のプラズマディスプレイパネルを示す模式図である。

【図3】本発明の焼成後のプラズマディスプレイパネルを示す模式図である。

【図4】隔壁を形成したガラス基板に対して行う本発明の実施方法の1例を模式的に示した図である。

【図5】本発明の口金の1例を模式的に示す断面概略図である。

【図6】本発明のノズル付き口金の1例を模式的に示す断面概略図である。

【図7】本発明のニードル付き口金の1例を模式的に示す断面概略図である。

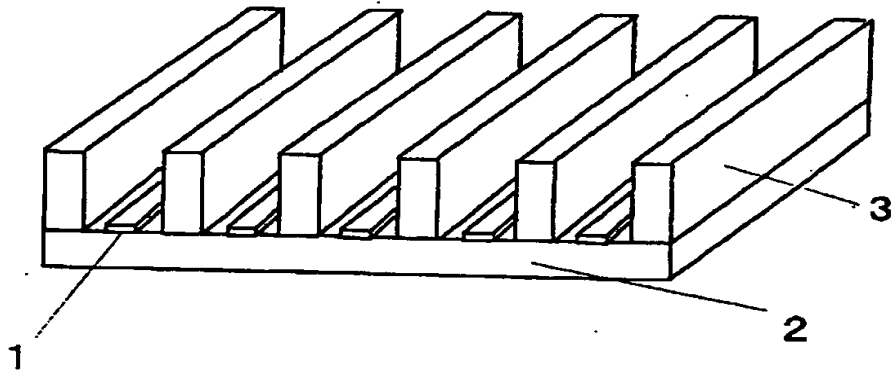


【符号の説明】

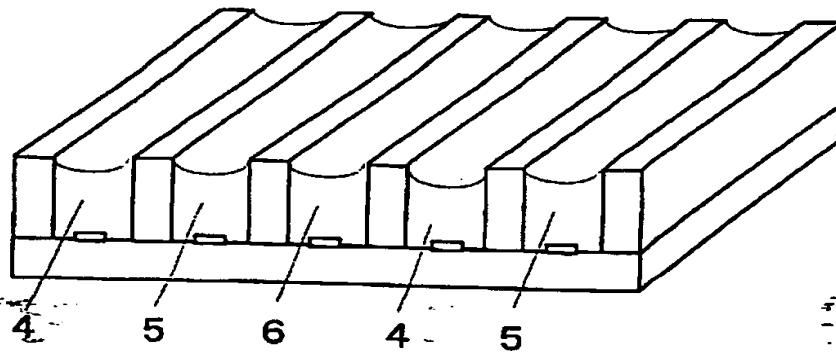
- 1 : 電極
- 2 : ガラス基板
- 3 : 隔壁
- 4 : 赤色蛍光体層
- 5 : 青色蛍光体層
- 6 : 緑色蛍光体層
- 7 : ニードル
- 8 : 蛍光体ペースト
- 9 : 吐出孔部先端と隔壁上部の距離
- 10 : 多孔口金
- 11 : 多孔ノズル
- 12 : 多孔ニードル
- 13 : 吐出孔の長さ (L)
- 14 : 吐出孔の径 (D)

【書類名】 図面

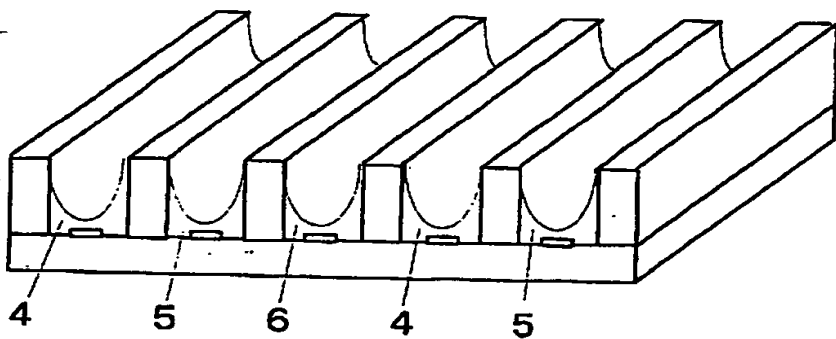
【図1】



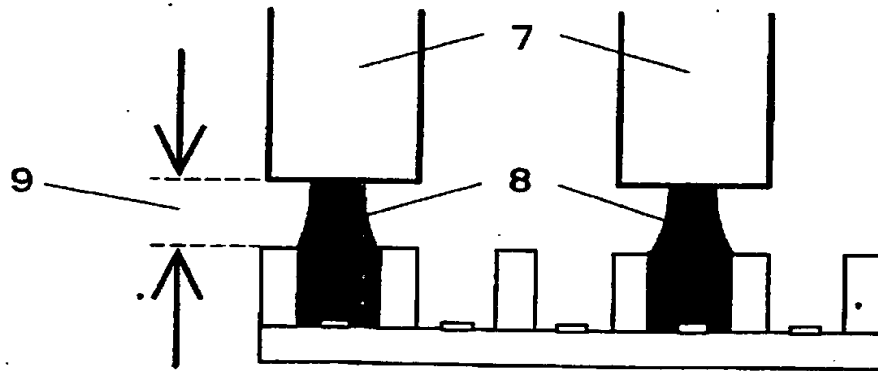
【図2】



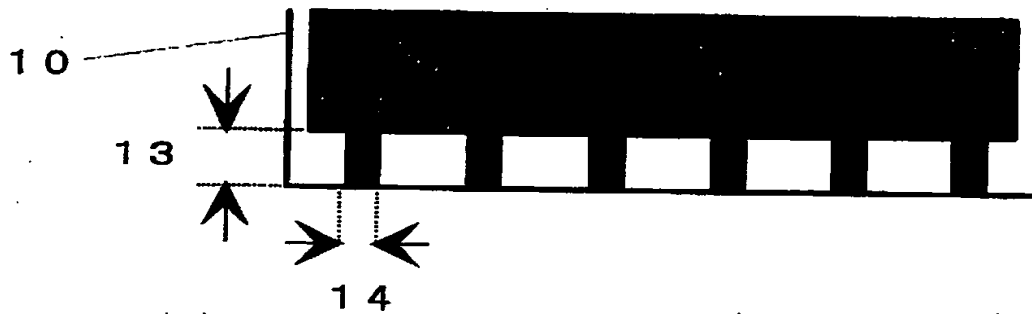
【図3】



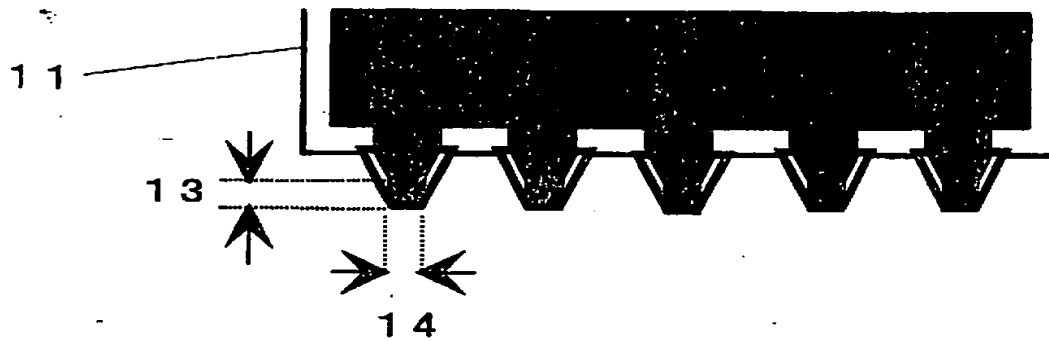
【図4】



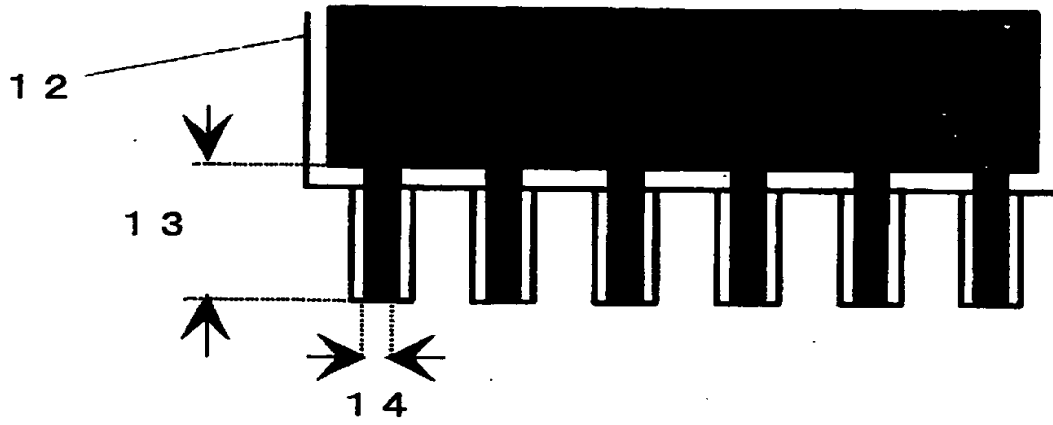
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】簡便な蛍光体層形成を可能にするプラズマディスプレイパネルの製造方法を提供する。

【解決手段】赤、緑、青の3色の蛍光体粉末をそれぞれ含む3種類の蛍光体ペーストを、ガラス基板上の各色所定の隔壁間にそれぞれ塗布した後、焼成することにより蛍光体層を形成する。この際、吐出孔を有する口金またはノズルまたはニードルにより塗布することを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法によって目的を達成することができる。

【選択図】なし

特平 9-172339

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000003159

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】

東レ株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名	東レ株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**